第6卷第4期 复合材料学报 Vol.6 No.4
1989年12月 ACTA MATERIAE CONPOSITAE SIOICA December 1989

碳纤维涂覆SiO_2新工艺及涂层特性

夏振海 李华伦 毛志英 彭和宜 周尧和

（西北工业大学）

摘 要

本文采用一种简单的新工艺。成功地在国产碳纤维表面涂覆一层均匀的SiO_2涂层。并研究了碳纤维涂覆的耐热性及与镁液的复合效果。结果表明，碳纤维涂覆后可以在700℃以上不氧化，与镁液复合效果良好。

一、引 言

碳纤维强化金属基复合材料具有高比强度、高比模量等特点，在高技术领域已展现出广阔前景。但碳纤维与金属液不润湿、妨碍了碳纤维与金属的直接复合。同时，碳纤维在高温下易与金属发生化学反应，降低复合材料的性能。因此，制备金属基复合材料的关键问题是如何解决碳纤维与金属的相容性。在碳纤维与金属液复合之前，预先在碳纤维表面上涂覆一层合适的涂层，既可以改善碳纤维与金属液的润湿性，又能防止相互间直接发生反应。目前有许多涂覆方法，如化学镀、化学气相沉积、电镀、离子镀等所镀出的涂层都可以改善碳纤维与金属的相容性[1]，但这些方法成本较高，工艺较复杂。另一方面，在液态金属浸渗过程中，一些涂层在空气中和高温下会因氧化而失去作用。SiO_2在高温下稳定且与铝镁液润湿[2]，是一种较理想的涂层。国外采用涂过SiO_2的碳纤维与镁液复合，成功地制成镁基复合材料复杂铸件[3]。

目前，SiO_2涂覆方法有两种。一种是在碳纤维表面真空蒸镀SiO_2[4]；另一种方法是碳纤维去胶后进入有超声波振动的溶有硅酸乙酯、四氯化硅的甲苯溶液中，涂覆后进行水解或热解，即可在碳纤维表面形成一层SiO_2涂层[5]。这种方法简便易行，成本低廉。但是甲苯剧毒，对今后的推广应用有一定影响。为此，我们探索用乙醇作溶剂浸涂SiO_2涂层。

二、实验方法

1. 工艺原理

本文1989年1月24日收到，国家“八六三”计划资助课题

硅酸乙酯和水在一定条件下水解生成硅酸和乙醇。

$$(C_2H_5O)_4Si+H_2O=(C_2H_5O)_3SiOH+C_2H_5OH$$

多个硅酸分子碰在一起发生缩聚反应，彼此之间会缩聚成具有立体网状结构的有机硅聚合物。这种有机硅聚合物干燥时进一步缩聚成具有硅氧键的网状聚合物（即SiO_2）。如果促使这种缩聚反应在碳纤维表面上进行，就可以在碳纤维表面形成一层牢固的SiO_2膜。

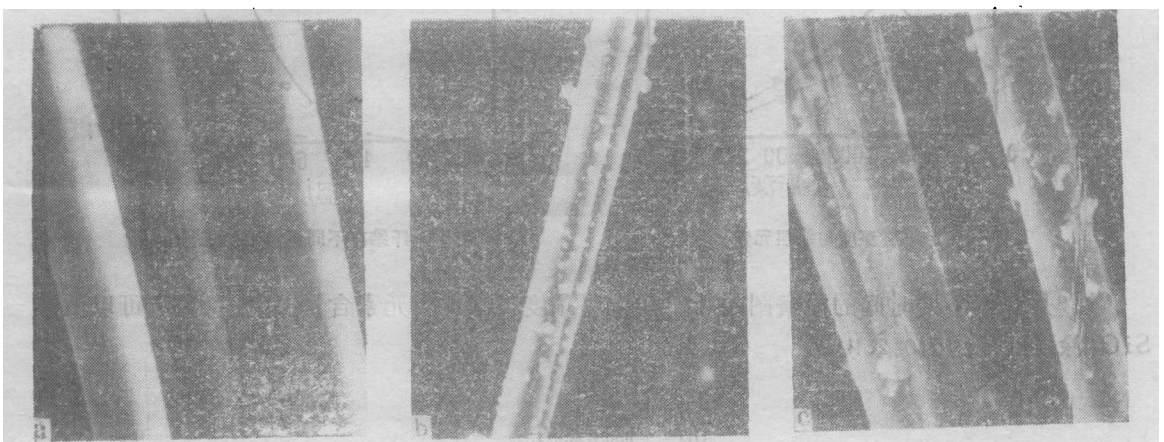
硅酸乙酯和水不互溶，水解反应只能在二者的分界面上进行，因而不能在碳纤维表面形成SiO_2膜。但硅酸乙酯和水都能很好地溶于乙醇等有机溶剂。如果把硅酸乙酯和水按一定比例加入乙醇溶剂中，在催化剂作用下，把表面具有活性的碳纤维浸入溶液中，然后取出干燥，就可在碳纤维表面上形成一层均匀的SiO_2膜。

2. 涂覆工艺

实验采用国产1K碳纤维。为提高碳纤维表面活性，首先将碳纤维放入氩气保护的电炉中去胶。然后将去胶后的碳纤维浸入含硅酸乙酯、水及催化剂的乙醇溶液中，取出后在空气中稍微干燥即送入氩气保护下的烘干炉中烘干。乙醇溶液中硅酸乙酯、水和催化剂的加入量应保证在纤维表面形成连续的凝胶膜。

三、涂覆结果

碳纤维涂覆后，首先用EPM-810电子探针对其表面进行分析。图1a和图1b分别是碳纤维涂覆前后的探针照片，可以看到涂覆后表面有块状结晶物存在。这与用甲苯作溶剂按Kazman[6]介绍的工艺所涂覆的表面状况（图1c）相同。电子探针分析结果表明，表面块状结晶物是SiO_2。



a.碳纤维原丝（×1400）　b.乙醇作溶剂（×850）　c.甲苯作溶剂（×1200）

图1　碳纤维涂SiO2前后的探针照片

对涂后的碳纤维进一步作俄歇分析。图2是碳纤维表面元素的典型能谱。可见在碳纤维表面存在一层SiO_2膜。因此，碳纤维涂覆后，其表面的SiO_2块状结晶物是在这层SiO_2膜表面存在的。另外SiO_2膜中还含有一定量的碳。这可能是碳纤维在烘干过程中碳原子向SiO_2涂层扩散的结果。

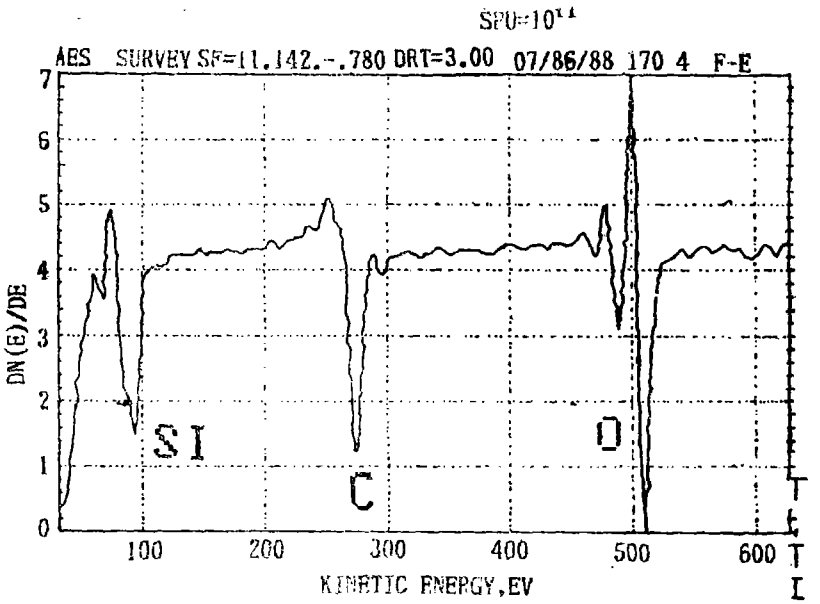


图2 碳纤维涂层俄歇能谱

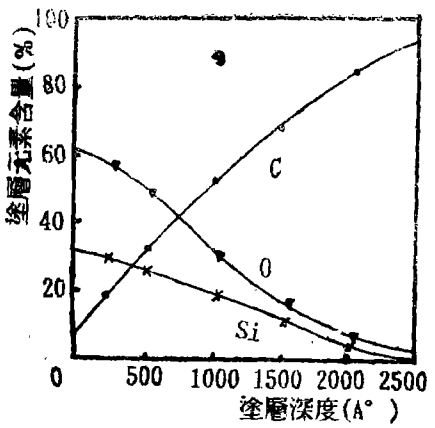


图3 涂层深度与涂层元素含量

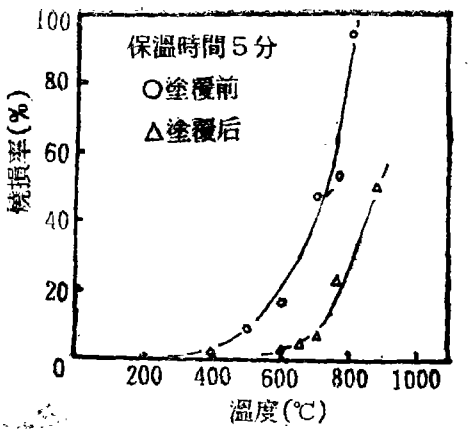


图4 碳纤维在不同温度下的烧损率

图3是根据不同时间的能谱图换算出的涂层深度与涂层中元素含量关系。由图3可以估计SiO_2涂层厚度约为0.25μm。

四、耐热性

为检验碳纤维在空气中的热稳定性，把涂覆好的碳纤维放入电炉中保温。然后测定其重量，根据加热前后碳纤维的重量变化可计算出其烧损率。碳纤维重量由万分之一光电天平测量，每种热处理规范测量3组，试验结果如图4。可见纤维700℃左右保温5分钟，重量几乎不损失。这说明SiO_2在700℃左右仍然可以防止纤维氧化。

碳纤维失重是碳氧化生成CO_2气体所至。当碳纤维表面涂覆一层SiO_2后，SiO_2避免了碳

与氧的直接接触，碳只能在高温下扩散通过SiO_2涂层才能与氧结合。因而提高了碳纤维在空气中的热稳定性。

由于在高温下碳纤维强度下降的主要原因是碳纤维的氧化[6]，如果保证碳纤维在空气中不氧化损伤，就可以保证其强度不下降。SiO_2涂层可以保证在700℃左右重量几乎不变，这说明，在700℃左左，碳纤维的强度没有下降。

五、复合效果

由于碳纤维涂覆SiO_2后可以耐热700℃左右。本试验把涂覆后的碳纤维直接浸入700℃镁液中约一分钟，制得复合材料试样。图5是碳纤维涂覆后与镁液复合的金相照片，可以看到纤维与镁复合良好。纤维均匀地分散在镁基体中。这说明用上述涂覆工艺所涂的碳纤维很适合液态浸渗法制造复合材料。

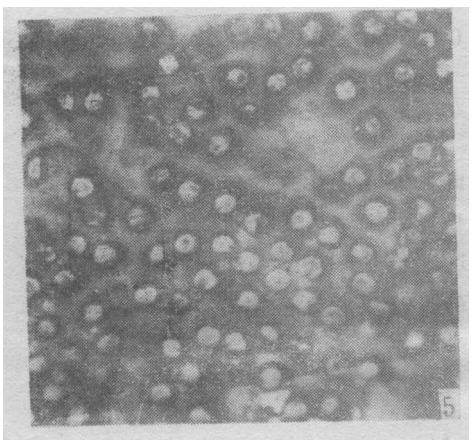


图5 涂覆后碳纤维与镁液复合（×500）

结　论

采用乙醇作溶剂所发展出的碳纤维SiO_2浸涂工艺，可以成功地在国产1K碳纤维表面上涂覆均匀的SiO_2涂层。这种方法工艺简单，成本低，易于推广。碳纤维涂覆后可以在700℃以上不氧化，与镁液复合效果良好。因而很适于液态浸渗法制造复合材料。

参 考 文 献

〔1〕 徐桢基，《碳纤维强化金属基复合材料调研》，1982

〔2〕 L.A Gonzalez，AD—A161953，1985

〔3〕 D.M.Goddard，AFS Trans.，Vol.94（1986）667

〔4〕 郝元恺等，国防科技大学学报，1986，No.2

〔5〕 H.A.Katzman，J.Mater，Sci.22（1987）144—148

〔6〕 肯尼斯·G·克雷德，《金属基复合材料》国防工业出版社，1982.

A NEW PROCESS FOR FORMING A SILICON OXIDE COATING ON THE SURFACE OF CARBON FIBRES AND THE PROPERTIES OF THE COATED FIBRES

Xia Zhenhai, Li Hualeng, Peng Heyi, Mao Zhiying and Zhou Yaohe

Northwestern Polytechnic University

ABSTRACT

A simple and new process is introduced to successfully form silica coating on the surface of the carbon fibers made in China. Study has been made on the temperature resistant characteristic of the coated fibres and the compatibility between the coated fibres and molten magnesium. It is shown that the coated fibres are not oxided in air up to 700℃ and are wetted excellently by molten magnesium.

A REVIEW ON THE FABRICATION TECHNIQUES OF THERMOPLASTIC MATRIX COMPOSITES

Bao Xiaomei and Lei Yi

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, China

ABSTRACT

In recent years many researchers are paying great attention to thermoplastic matrix composites which have been extensively investigated in some advanced industry countries. We are especially interested in some commercial products of high-performance matrix resins, such as PEEK, PEI, PAI, PPS and PES because the composites with those new matrix resins have a lot of desirable properties. They have been applied in Aeronautic and astronautic fields abroad. With a decrease of the cost of carbon fibres used in composites, those materials will be sure to devote applicable prospects to automotive and civil industries.

This paper presents a review on the fabrication techuiques for thermoplastic matrix composites. It is emphasized that the fabrication method should be properly choiced for each specific product.